

高分子プリカーサーから作製した Si-C-N 系セラミックスの 緻密化と高温変形

石原 知

1. はじめに

炭化ケイ素や窒化ケイ素は共有結合性が強く、高温においても変形しにくいいため、耐熱材料として期待されている。変形しにくいことは、逆に、加工性に乏しいことでもある。これに対し、石英ガラスなど酸化物ガラスが高温で著しい延性を示すことは、古くから知られている。また、金属材料においても、急冷凝固やメカニカルアロイングの手法により、非平衡相に基づく微細結晶粒組織あるいはアモルファス組織を有する合金が得られ、そのような合金で超塑性現象が多く報告されている。非酸化物系セラミックス材料においても、微細結晶粒組織あるいはアモルファス組織を得ることができれば、超塑性による加工性の向上が期待できる。しかしながら、非酸化物系セラミックス材料の超塑性において、非平衡相を利用した研究は少ない。酸化物ガラスを除くセラミックスの場合、急冷凝固やメカニカルアロイングの手法を用いてアモルファス相を得ることは一般に困難である。

一方、アモルファスのセラミックス材料を得る方法として、有機質の高分子を焼成して無機質のセラミックスを作製する高分子プリカーサー法がある^{1,2)}。本プロジェクトでは、国際共同研究に基づき、ドイツ側のマックス・プランク金属研究所で研究開発された高分子プリカーサー法によるセラミックス材料を用いて、高温変形に関する研究を実施してきた。

1. 1 高分子プリカーサー法

高分子プリカーサーからセラミックスを作製する利点は、高分子の原子配列制御に基づいて、セラミックスの構造と物性を制御できることにあり、アモルファス構造やナノ結晶粒構造を有する共有結合性のセラミックスを容易に作製することができる^{3,4)}。1970年代にこのプロセスによって SiC の連続繊維が作られて以来、高分子プリカーサー法を応用した多くの種類のセラミックスファイバーが開発され、その中には、引張強度などの優れた特性を有するものも少なくない⁵⁻⁷⁾。

マックス・プランク金属研究所では、難焼結性の炭窒化物系セラミックス材料を作製する手法として、不融化処理を施した高分子プリカーサーの粉末を冷間静水圧プレス (CIP) 法を用いて成形し、さらに焼成することによってセラミックスバルク材を作製する技術を研究してきた。また、高分子の合成法に関しても検討した結果、Si-C-N系および Si-C-N-B系のセラミックスではアモルファス単相が得られている^{8,9)}。本プロジェクトでは、共有結合性の強い、変形の困難な非酸化物系セラミックスにおいて超塑性変形を得るために、このような、アモルファス組織、および、それが結晶化してできる微細結晶粒組織を有するセラミックス材料に着目した。とくに、共有結合性アモルファスの高温変形挙動は、酸化物ガラスや金属アモルファスと比べて、ほとんど調べられておらず、極めて興味深い。

1. 2. バルク材の作製プロセス

ところが、高分子プリカーサーを焼成する際には、原理的にガス成分を発生するため、高分子プリカーサーから作製されるセラミックス材料は、ファイバー材としては既に商品化の段階にあるものの、バルク材としては空隙が多数残存し、緻密なものが得られない。これまでに検討された焼成バルク材の密度を向上させる手法として、一度焼成したバルク材に同種の高分子溶体を含浸させて、再度焼成する方法がある。また、目的に応じてセラミックス繊維を編んだプリフォームに高分子溶体を含浸させて焼成すれば、繊維強化型複合セラミックスが作製できる¹⁰⁾。この手法はポリマー含浸・焼成法またはPIP (Preceramic Polymer Infiltration and Pyrolysis) 法と呼ばれ、工業的な応用も盛んに検討されている。その他、高分子プリカーサーに金属や金属シリサイドなどのフィラーを添加して焼成するとフィラー反応生成物が空隙を満たす、いわゆるアクティブフィラーを用いる手法も検討されている¹¹⁾。

本プロジェクトのドイツ側、マックス・プランク金属研究所では、添加物を用いることなく、一度の焼成で気孔率の低いバルク材を作製するために、室温でのCIP法による成形の代わりに温間成形法を検討した^{12,13)}。すなわち、高分子プリカーサーの粉末を高分子が軟化する温度で一軸圧縮成形し、焼成前の段階で成形体密度を向上させるものである。ここで、成形時の温度と圧力が高いほど成形体密度は高くなるが、成形体密度が高くなりすぎると、焼成時に発生するガス成分が成形体の内部に閉じ込められ、成形体に膨れや割れを生じることがある。そのため、材料毎に温間成形の最適条件を見い出す必要がある。温間成形法により、焼成後の密度はCIP成形材の場合と比べて大幅に向上するものの、それでも緻密なバルク材を得ることは困難である。

一方、従来より、多孔質の材料を緻密化させる方法として、ホットプレス(HP)法や熱間静水圧プレス(HIP)法など、拡散の効果に加えて高温変形の効果を利用した加圧焼結の手法が知られている。鈴木らは、含窒素有機ケイ素化合物から気相反応法で作製したSi-C-N系アモルファス粉末に、 Y_2O_3 と Al_2O_3 を焼結助材として添加してホットプレス法により緻密化させた Si_3N_4/SiC 複合材料を得ている¹⁴⁾。この材料は、 Si_3N_4 単相の場合と比べて、破壊強度、破壊靱性および耐クリープ性が向上している¹⁵⁾。また、Ishikawaらは、Si-Al-C-O系繊維を積層してホットプレス法で加圧成形することにより、各繊維の断面が六角形状に変形して充填した繊維結合型SiC系セラミックスを開発した¹⁶⁾。

1. 3. 検討課題

しかしながら、これらの手法を用いても、アモルファス相を維持したまま、緻密化する方法は見い出されていなかった。とくに、共有結合性のアモルファス相を維持するためには、焼結助材やその他の添加物を用いないことが望ましい。本質的な変形挙動を調べるためには、緻密な材料を作製する必要がある。また、緻密な材料を作製するプロセスが確立できれば、ファイバー材などに限定されていた高分子プリカーサー法の応用範囲を飛躍的に拡大できる可能性がある。

そこで、本研究では、高分子プリカーサーから緻密なセラミックスバルク材料を得ることを目的として、ポリビニルシラザン高分子を原料としたSi-C-N系セラミックスを用い、まず、温間成形-焼成材の高温圧縮変形挙動を調べた。その結果を基に、HIP法による材料の緻密化について検討した。さらに、緻密化したSi-C-N系およびSi-C-N-B系セラミックスについて、高温変形挙動を圧縮試験により調べた。

2. Si-C-N系焼成材の高温変形

まず、空隙の残存する温間成形-焼成材の高温圧縮変形挙動を調べた結果について説明する。

2. 1. 実験方法

本実験に用いた材料は、Fig. 1に示すような分子構造を持つポリビニルシラザン高分子(Hoechst社, VT50)から焼成して作製されたものである。溶剤を除去した後、この高分子を250°Cで加熱により架橋すると、さらに加熱しても溶融しない不融性高分子に変化する。この不融性高分子をボールミルで粉砕し、温度230°C、最高圧力31MPaで一軸圧縮することにより、ディスク状成形体とした。さらに、この成形体を1050°Cで焼成することにより、高分子からセラミックスへ変換させた¹⁷⁾。これらの各プロセスは、材料の酸化を防ぐために、アルゴン雰囲気中にて行った。

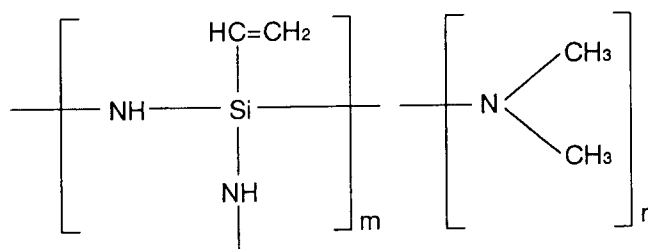


Fig. 1 Molecular structure of polyvinylsilazane polymer.

試料の評価として、X線回折(Rigaku, RINT2000)、および、断面組織の光学顕微鏡観察と透過電子顕微鏡観察(VG Scientific, HB601UX/R2)を行った。高温圧縮試験の試料は、焼成材から、温間成形方向に平行に、3 mm × 2 mm × 2 mmの形状に切り出し、ダイヤモンド粒で研磨した。油圧制御型の材料試験機(島津製作所, サーボパルサー, EHF-EG10kNT-10L type)を用い、窒素雰囲気中で定速圧縮試験を行った。加熱は、タングステンのパイプを高周波で加熱する間接加熱方式を用いた。

2. 2. 結果

2. 2. 1. 焼成材の組織

焼成処理後の化学組成は、 $\text{Si}_{1.0}\text{C}_{1.6}\text{N}_{1.3}$ であった。不純物元素として酸素が約1 wt%含まれていた。圧縮試験片の質量と各辺の長さから求めた密度は1.9 g/cm³であった。

Fig. 2-a に光学顕微鏡で観察した焼成材の断面組織を示す。黒い部分は空隙を示している。焼成材の組織には、数 μm 程度の大きさの微細な空隙が多数観察される。また、空隙の分布はほぼ均一である。また、Fig. 2-b に焼成材の高分解能透過電子顕微鏡組織を示す。この組織において、結晶質の相は観察されなかった。

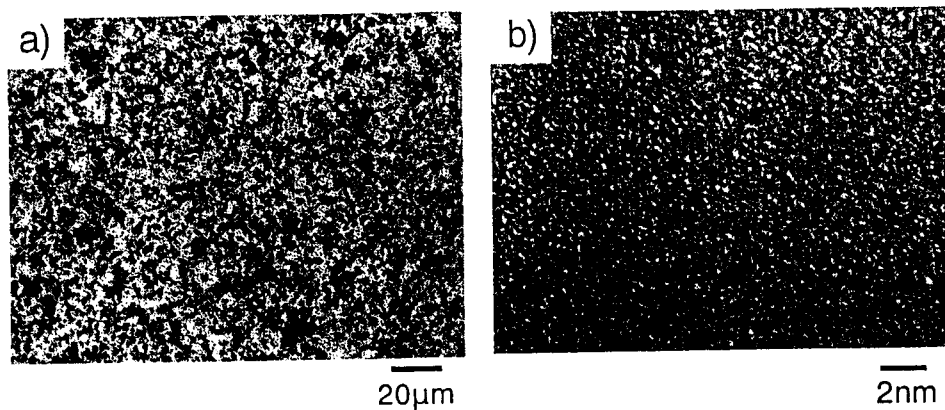


Fig. 2 Cross-sectional structure of the Si-C-N monolith prepared by warm pressing and pyrolyzing. (a: Optical micrograph, and b: High-resolution TEM bright field image)

Fig. 3 に焼成材の X 線回折結果を示す。回折図形からは、結晶性のピークは認められていない。これらの結果から、焼成材はアモルファス状態であることがわかる。

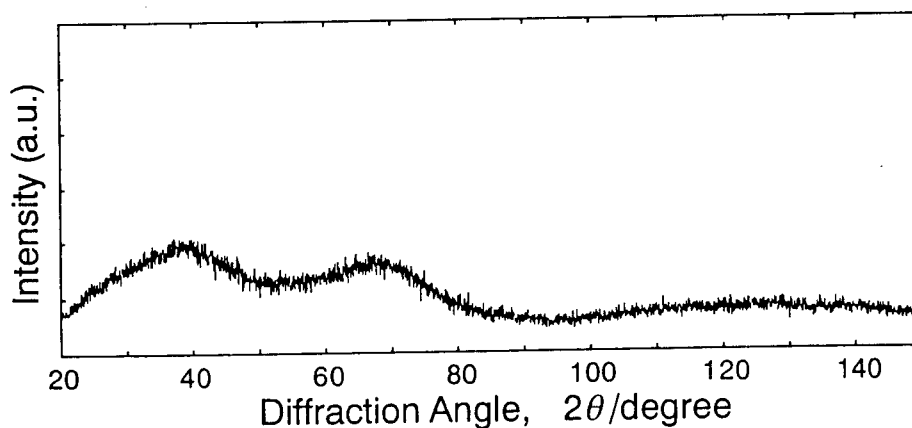


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the as-pyrolyzed Si-C-N material.

2. 2. 2. 焼成材の高温変形

種々の温度における圧縮試験で得られた真応力-真歪曲線を Fig. 4 に示す。1300°C においては、弾性変形範囲内の約 400MPa で破断した。これに対し、1400°C では、変形応力が歪とともに高くなりながら、数%の塑性変形が得られ、約 1200MPa で破断した。

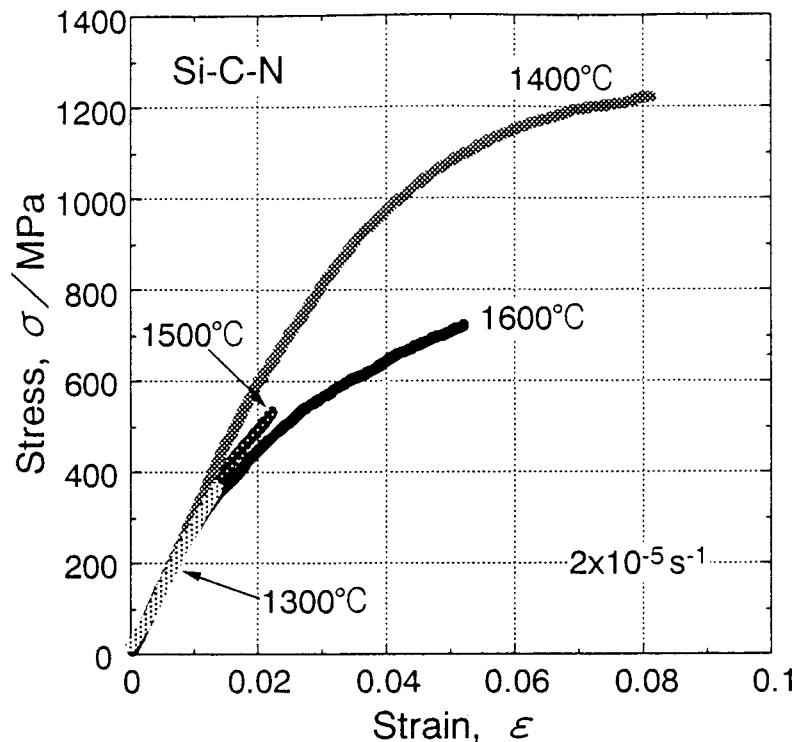


Fig. 4 Stress-strain curves compression tested at high temperatures for the as-pyrolyzed monolith.

1500°Cにおいては、塑性変形はほとんど得られず、約500MPaで破断した。さらに高い温度、1600°Cにおいては、再び、塑性変形が得られるようになった。この場合、1400°Cの場合と比較して、低い変形応力で変形していた。1600°Cにおける圧縮試験後の試験片の密度は2.1 g/cm³であった。すなわち、この圧縮により、約10%の密度向上が得られた。

3. 超高压HIPによる緻密化

高温圧縮試験の結果、この材料の変形応力は高く、一軸圧縮と等方加圧では厳密に比較できないが、200MPaのHIP処理によっても、この材料の十分な緻密化は期待できない。そこで、通常のHIP装置ではなく、最高圧力が980MPaの超高压HIP装置を用いて、同様に作製した焼成材に、1600°C、980MPaのHIP処理を試みた。さらに、焼成材の代わりに焼成粉末の圧粉成形体にもHIP処理を試みた。

3. 1. 実験方法

まず、同じ条件で作製した焼成材に1600°C、980 MPaのHIP処理を施した。このHIP処理の前に、試料をパイレックスガラスカプセル内に、ガラスカプセルとの反応を防ぐためのBN粉末とともに真空封入した。HIP処理条件として、毎分13°Cで昇温して、ガラスカプセルの軟化のために800°Cで20分間保持した。さらに、1600°Cまで昇温するとともに、980MPaまで昇圧した。1600°C、980MPaにて、30分間保持した。

また、温間成形体の代わりに、焼成した粉末の圧粉成形体にH I P処理を施した。高分子粉末の焼成は前述と同じ条件で行った。焼成した粉末を室温にて、40MPaの圧力で、48mm×10mm×10mmに型成形した。成形体は、BN粉末とともに圧力200MPaでC I P処理を施し、さらに、パイレックスガラス管に真空封入した。H I P処理の条件として、800°Cで20分間保持し、さらに1500°C、950MPaまで昇温、昇圧した。また、同様に圧粉成形し、1400°C、900MPaでH I P処理を施した試料も作製した。

3. 2. 結果

3. 2. 1. H I P処理による緻密化

温間成形-焼成材に、1600°C、980MPaのH I P処理を施した結果、密度は 2.4 g/cm^3 に上昇した。H I P処理後の断面組織をFig. 5に示す。断面組織における空隙はかなり減少しており、一部には空隙がほとんど消滅している領域が観察された。しかしながら、残された空隙は処理前よりむしろ粗大化していた。これは、H I P処理により、多くの微細な空隙は消滅するが、比較的大きな空隙は周囲の小さな空隙を吸収するためにさらに粗大化するものと考えられる。H I P処理材のX線回折の結果をFig. 6に示す。結晶性のピークが一部認められるものの、アモルファス相は、かなり維持されている。

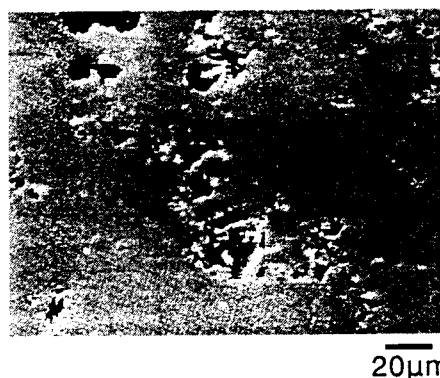


Fig. 5 Cross-sectional structure of the HIP-treated monolith.

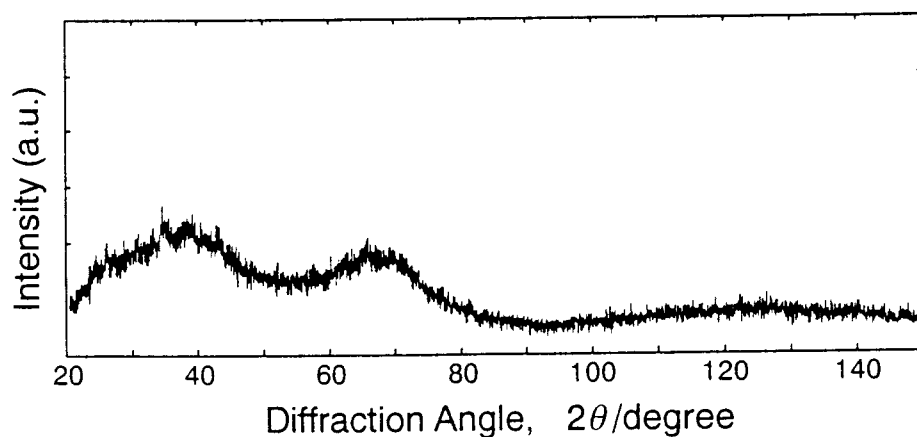


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of the HIP-treated monolith.

次に、焼成した粉末の圧粉成形体に、1500°C、950MPaのH I P処理を施したものの断面組織を Fig. 7に示す。断面組織において、空隙はほとんど観察されなかった。この試料の密度は、2.5 g/cm³であった。これは、温間成形-焼成材と比較すると、約25%の密度向上が得られたことになる。圧粉成形体においては、粉末間の空隙は試料表面と通じている。このため、圧粉成形体にH I P処理を施した場合、H I P圧力の上昇とともに、内部の空隙は試料表面に排出されるようにして緻密化が進むものと考えられる。また、この試料におけるX線回折の結果を Fig. 8に示す。結晶性のピークが多数認められ、ほぼ結晶化していることがわかる。

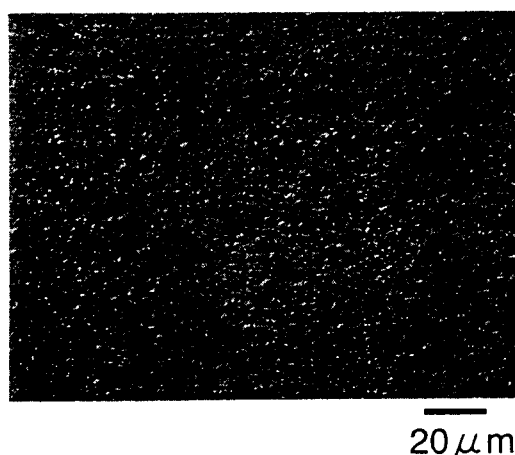


Fig. 7 Cross-sectional structure of the HIP-treated powder compaction at 1500°C.

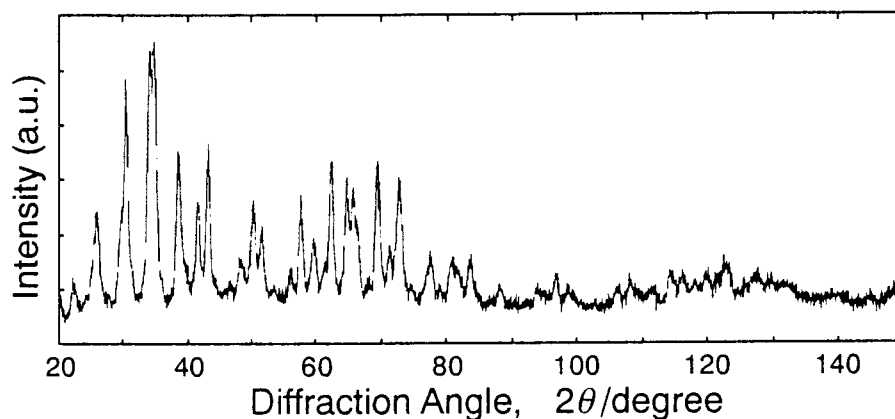


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of the HIP-treated powder compaction at 1500°C.

さらに、Fig. 9に高分解能透過電子顕微鏡組織を示す。この組織においては、ほぼ球状のSi₃N₄相と帯状のグラファイト相が観察された。また、局所的にアモルファス相が観察された。このようなSi₃N₄相と帯状のグラファイト相からなる二相組織は、一種のナノコンポジット材料であることを示しており、かつ、グラファイト相を均一微細

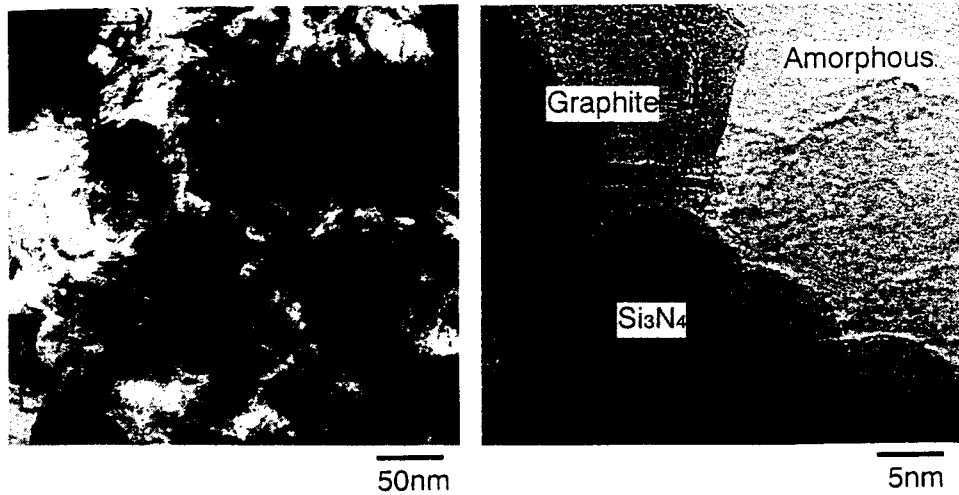


Fig. 9 TEM micrographs of the sample HIP-treated powder compaction at 1500°C.

に分散させることは通常の粉末焼結法では困難であり，このようなナノコンポジット材料が得られることは，高分子プリカーサー法の特長の一つと言える。

アモルファス相を維持することを目的として，同様に作製した圧粉成形体に対し，より低い1400°CでHIP処理を施した。その結果，処理後の断面組織（Fig. 10）に示されるように，非常に微細な空隙が多数残存しているものの，かなり緻密化されていた。また，X線回折の結果（Fig. 11）に示されるように，いくらか結晶化しているものの，アモルファス相がかなり維持されている。

3. 2. 2. HIP材の高温変形

これら圧粉成形体に超高圧HIP処理を施した材料について，1600°Cで圧縮試験を行った結果を，温間成形-焼成材と比較してFig. 12に示す。両HIP処理材は，温間成形-焼成材に比べて，大きな塑性変形を示した。また，結晶化していた1500°C処理材に比べて，アモルファス相を主相とする1400°C処理材は，高い変形応力を示した。

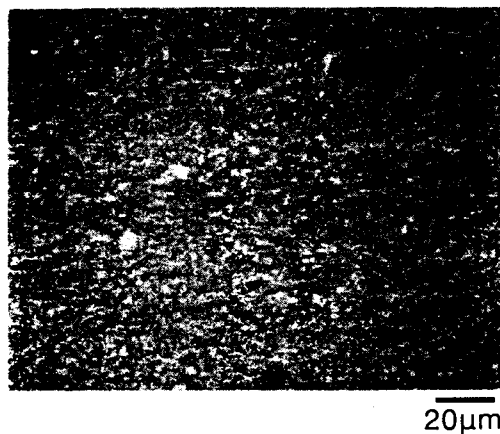


Fig. 10 Cross-sectional structure of the HIP-treated powder compaction at 1400°C.

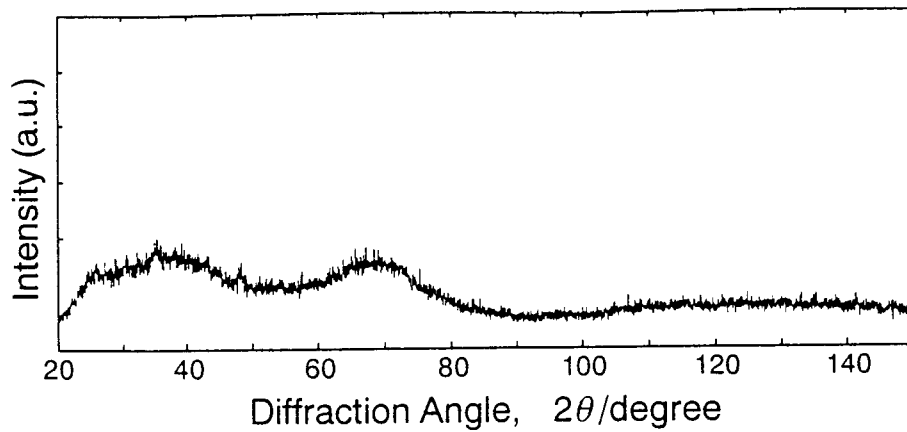


Fig. 11 X-ray diffraction pattern of the powder compaction HIP-treated at 1400°C.

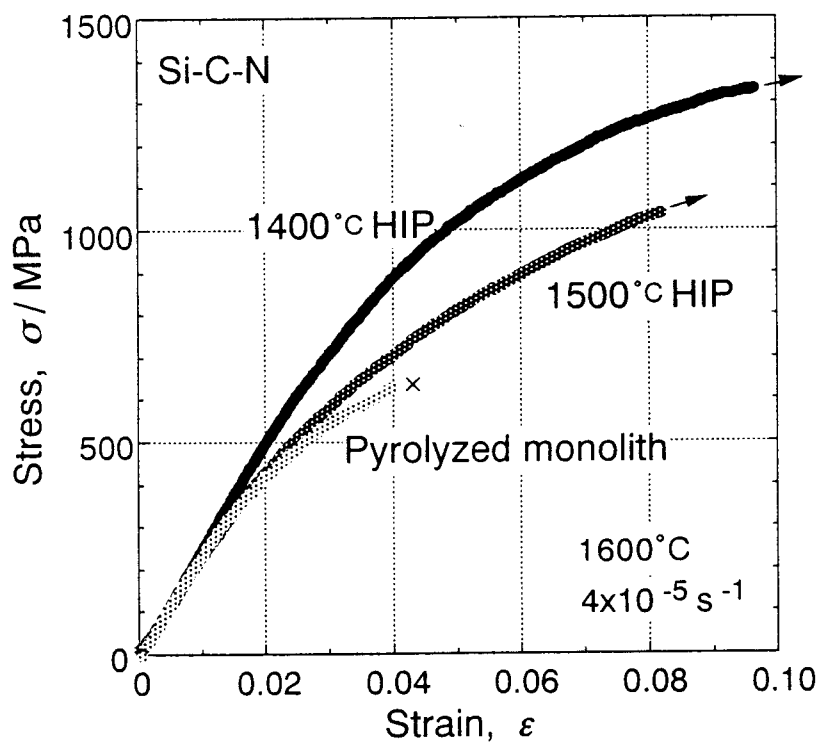


Fig. 12 Stress-strain curves of the three kinds of Si-C-N samples tested in compression at 1600°C.

圧粉成形体に1500°CでHIP処理を施した材料について、種々の温度における圧縮試験で得られた真応力-真歪曲線をFig. 13に示す。1400°Cおよび1500°Cにおいては、試験機の容量内では弾性変形を示し、塑性変形はほとんど得られなかった。これに対し、1600°Cでは、塑性変形が得られた。さらに、1700°Cでは、より低い変形応力で、10%以上の変形が得られた。1700°Cの圧縮試験で得られた真応力-真歪曲線を、同様にFig. 14に示す。4 × 10⁻⁵ s⁻¹以上の初期歪速度では、初期歪速度が高いほど変形応力は高くなった。

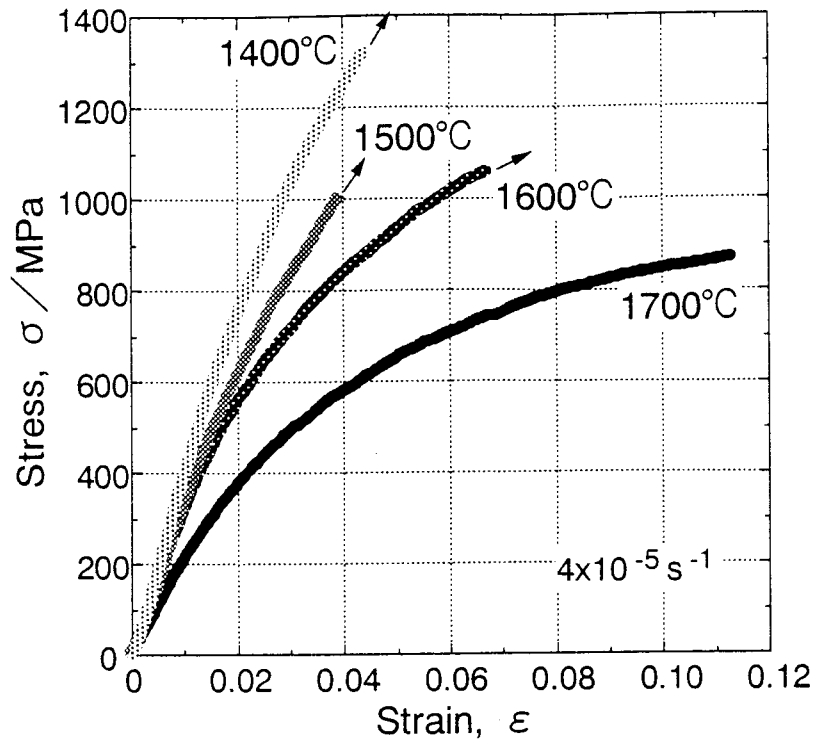


Fig. 13 Stress-strain curves at high temperatures for the Si-C-N material HIP-treated at 1500°C.

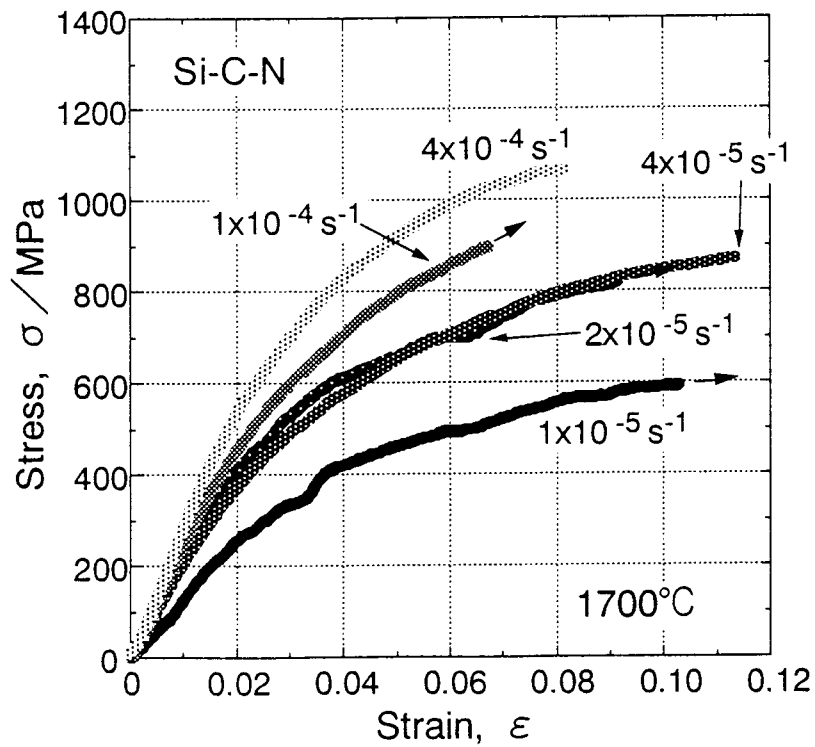


Fig. 14 Stress-strain curves tested at 1700°C for the Si-C-N material HIP-treated at 1500°C.



Fig. 16 Cross-sectional structure of the sample HIP-treated powder compaction.

織において、空隙は $1\ \mu\text{m}$ 程度の大きさものがいくらか観察される程度であった。

Fig. 17 に H I P 処理を施した試料の X 線回折図形を示す。比較的幅広いピークに加え、結晶性のピークがいくつか認められ、一部結晶化していることがわかる。さらに、Fig. 18 に高分解能透過電子顕微鏡組織を示す。この組織においては、アモルファス相をマトリックスとし、 $20\ \text{nm}$ 程度の Si_3N_4 相がマトリックス中に分散して観察された。

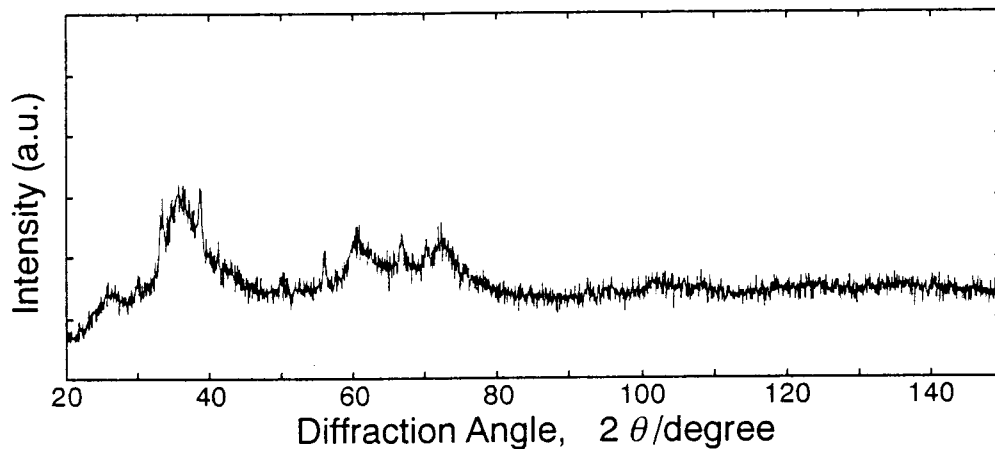


Fig.17 X-ray diffraction pattern of the HIP-treated Si-C-N-B sample.

種々の温度における初期歪速度 $4 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ の圧縮試験で得られた真応力-真歪曲線を Fig. 19 に示す。 1200°C から 1500°C においては、試験機の容量内ではほぼ弾性変形のみを示し、塑性変形はほとんど得られなかった。これに対し、 1600°C では、いくらかの塑性変形が得られた。 1650°C 以上では、いずれも変形応力が歪とともに高くなりながら、10% 以上の変形を示した。また、温度が高くなるほど低い変形応力で塑性変形が進行した。

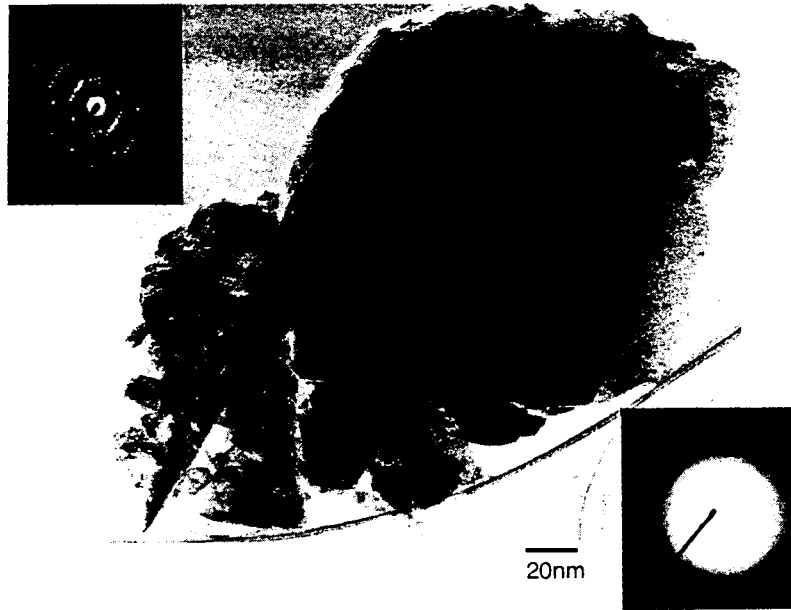


Fig. 18 TEM micrographs of the HIP-treated Si-C-N-B sample.

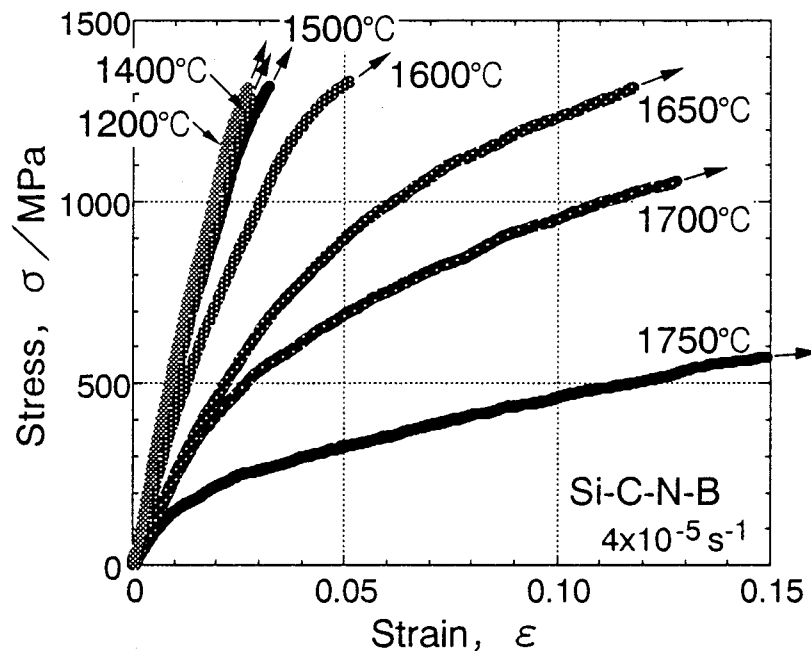


Fig. 19 Stress-strain curves of the Si-C-N-B material tested in compression at high temperatures.

1650°Cにおける圧縮試験で得られた真応力-真歪曲線をFig. 20に示す。初期歪速度が $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 以下の場合では、5%以上の圧縮変形が得られた。 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の初期歪速度では、塑性変形はほとんど得られずに破断した。同様に、1700および1750°Cにおける圧縮試験で得られた真応力-真歪曲線をそれぞれFig. 21とFig. 22に示す。1700°Cにおいては、 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の初期歪速度でも10%以上の圧縮変形が得られ、 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では7%程度の歪において破断した。さらに1750°Cの場合には、初期歪

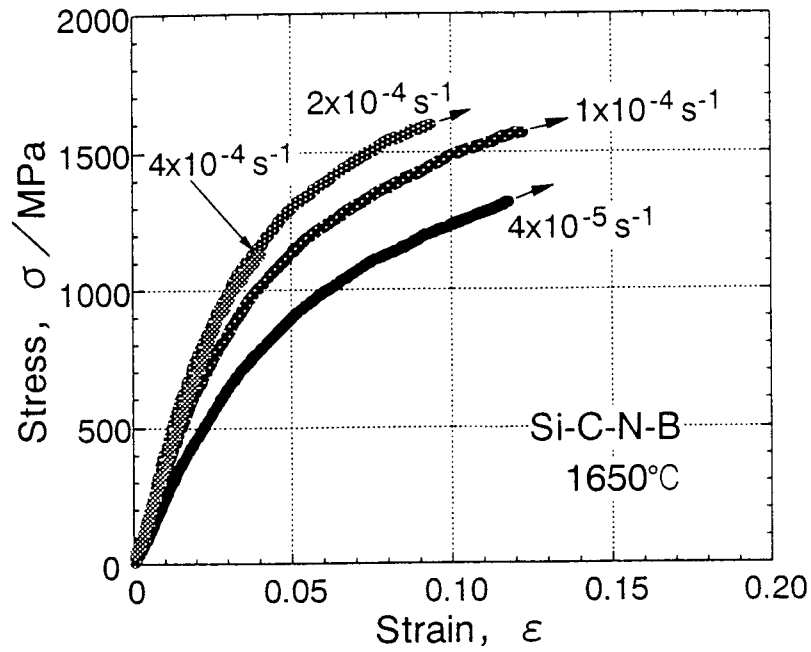


Fig. 20 Stress-strain curves of the Si-C-N sample tested in compression at 1650°C.

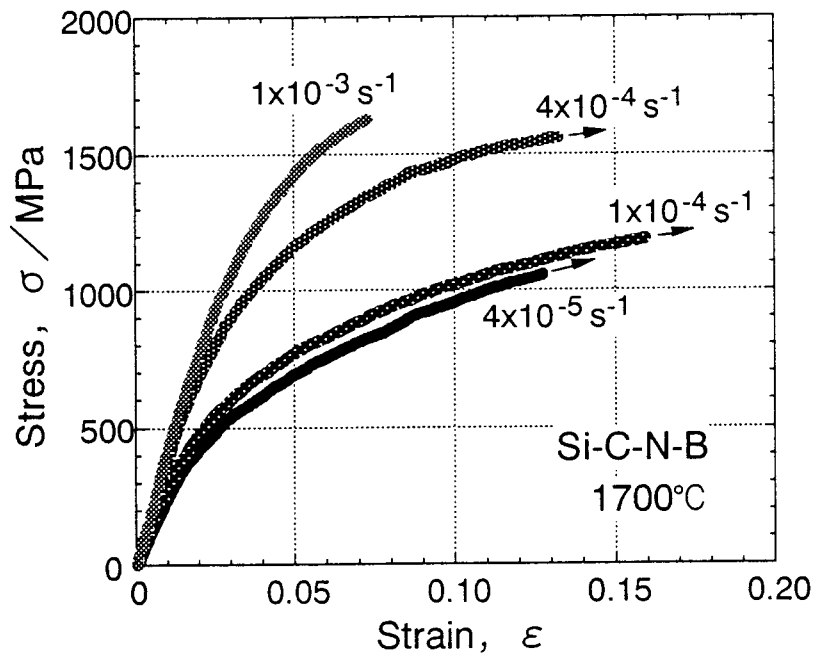


Fig. 21 Stress-strain curves of the Si-C-N sample tested in compression at 1700°C.

速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ においても 20% 以上の塑性変形が得られ、 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ においては 10% 以上の塑性変形が得られた。塑性変形を示すいずれの場合においても、歪速度が高くなるほど、変形応力は高くなった。

1650 から 1750°C において、それぞれの圧縮試験における塑性歪 2% での変形応力を

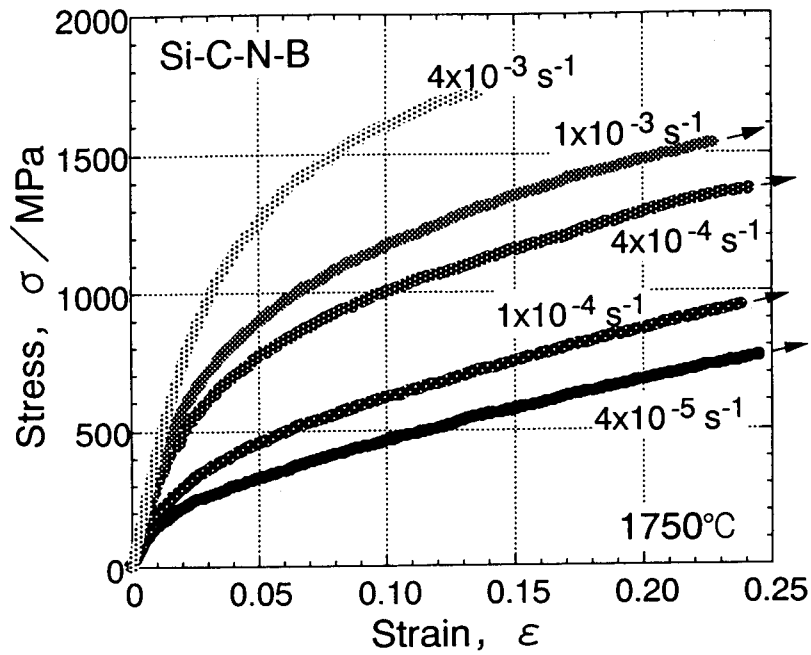


Fig. 22 Stress-strain curves of the Si-C-N sample tested in compression at 1750°C.

初期歪速度で整理してFig. 23に示す。これら歪速度依存性の直線近似から歪速度0まで外挿すると、260~900MPaの高い値を示しており、すなわち、高いしきい応力が示唆される。このしきい応力は、マトリックス中に分散した微細な Si_3N_4 粒子がマトリッ

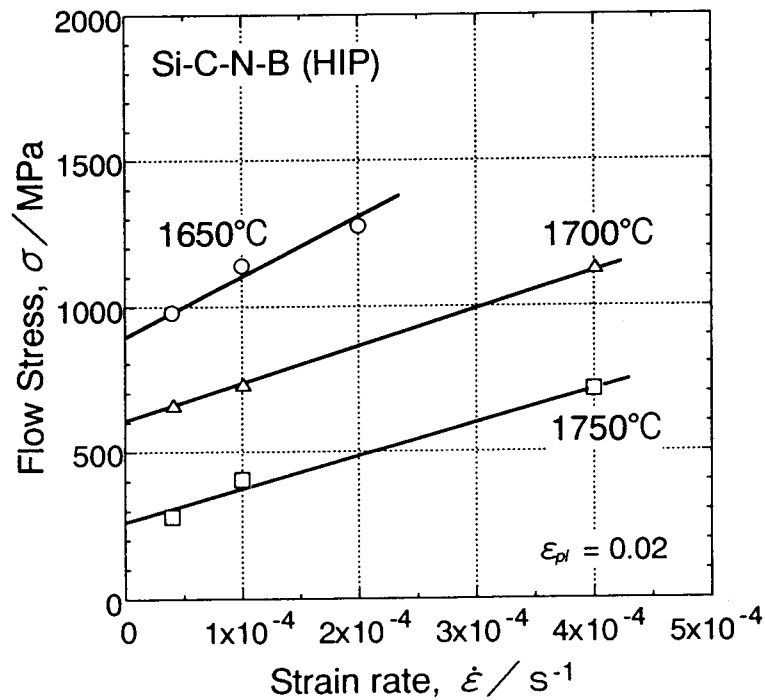


Fig. 23 Strain rate dependence of the flow stress in high temperature deformation for the Si-C-N-B material.

クスの変形の障害となることが原因と考えられる。各変形応力値からそれぞれしきい応力値を差し引いた有効応力を初期歪速度で整理して Fig. 24 に示す。1650から1750°Cにおいて、近似直線の傾きから求められる有効応力の歪速度依存指数は、いずれも、約1であった。マトリックスはアモルファス相であることから、アモルファス材料特有の粘性流動により、マトリックスの変形が進行するものと考えられる。

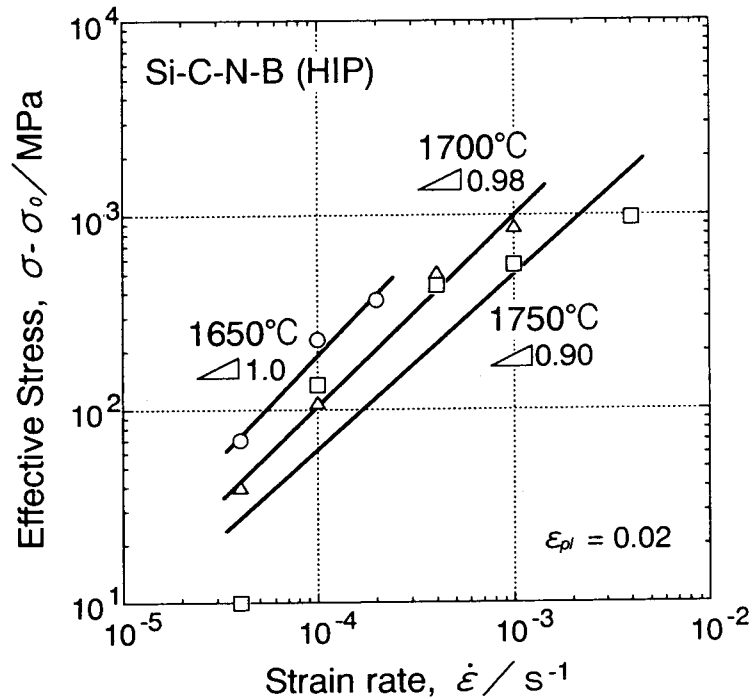


Fig. 24 Strain rate dependence of the effective stress in high temperature deformation for the Si-C-N-B material.

5. まとめ

本研究では、高分子プリカーサーから作製された Si-C-N 系および Si-C-N-B 系セラミックス材料について、HIP 処理による材料の緻密化を試みた。その結果、焼成した粉末の圧粉成形体に 900MPa 以上の HIP 処理を施すことにより、焼結助材を添加しなくても、空隙がほとんど無いバルク材を作製することができることを見出した。また、HIP 処理条件によっては、アモルファス相をマトリックスとするほぼ緻密な材料も作製することができることがわかった。このようにして緻密化したセラミックス材料は、1700°C 付近の高温で圧縮塑性変形を示すことがわかった。また、アモルファス相をマトリックスとする Si-C-N-B 系材料の場合には、変形応力の歪速度依存性において、高いしきい応力が示唆された。各変形応力値からこのしきい応力値を差し引いた有効応力の歪速度依存指数は約 1 であり、この材料は、アモルファス材料特有の粘性流動により、変形が進行するものと考えられる。

緻密でかつアモルファス単相のバルク材は得られなかったが、HIP処理の条件を最適化することにより、さらには、焼成粉末の作製条件を最適化することにより、アモルファス相をほぼ維持できる可能性があると思われる。本研究は、高温変形挙動を調べるために行ったものであるが、緻密なアモルファスバルク材が得られれば、これら非酸化物系アモルファスセラミックスの諸特性や諸物性を明らかにすることが可能となり、共有結合性アモルファス材料に関連した新たな研究分野が開かれるであろう。

謝 辞

試料を作製されましたマックス・プランク金属研究所の J. Seitz 博士, R. Haug 氏, T. Gerstel 氏, S. Prinz 氏, S. Katz 氏, J. Canel 氏 および M. Christ 氏に感謝します。また、同研究所の F. Aldinger 教授, J. Bill 博士, G. Thurn 博士, M. Weinmann 博士, H. Seifert 博士, B. Baufeld 博士および A. Jalowiecki 博士からは有益なご助言を頂きました。また、大阪大学の宮本欽生 先生および京都大学の田中功 先生には、HIP法および前処理に関してご指導頂きました。さらに、透過電子顕微鏡観察は、(財) ファインセラミックスセンターの加藤史晴 博士, および、同プロジェクトの平山司 博士, H. Gu 博士にご協力いただきました。材料プロセスを検討するに当たり、同プロジェクトの柿本健一博士にご助言を頂きました。

文 献

- 1) S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori : Chem. Lett., (1975), 931-934.
- 2) R. Riedel, G. Passing, H. Schoenfelder and R. J. Brook : Nature, **355** (1992), 714-717.
- 3) J. Bill and F. Aldinger : Adv. Mater., **7** (1995), 775-787.
- 4) J. Bill and F. Aldinger : Z. Metallkd., **87** (1996), 827-840.
- 5) S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi and M. Omori : J. Am. Ceram. Soc., **59** (1976), 324-327.
- 6) S. Yajima, T. Imai, T. Yamamura, K. Okamura and Y. Hasegawa : J. Mater. Sci., **16** (1981), 1349-1355.
- 7) T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura and T. Nagasawa : Nature, **391** (1998), 773-774.
- 8) J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Duerr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Myer and F. Aldinger : Phys. Stat. Sol., (a)**166** (1998), 269-296.
- 9) J. Bill and F. Aldinger : Precursor-Derived Ceramics, Wiley-VCH Publishers, (1999), 33-51.
- 10) 梅澤正信 : セラミックス, **34** (1999), 294-297.
- 11) P. Greil : J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995), 835-848.
- 12) J. Seitz and J. Bill : J. Mat. Sci. Lett., **15** (1996), 391-393.
- 13) R. Haug, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger : J. Europ. Ceram. Soc., **19** (1999), 1-6.

- 14) 鈴木 喬, 川上殷正, 小山剛司, 伊崎寛正, 中野里愛子, 設楽琢治, 八京孝一, 平井敏雄, 新原皓一: 窯業協会誌, **95** (1987), 81-85.
- 15) 新原皓一, 平野 剛, 中平 敦, 菅沼克昭, 伊崎寛正, 川上殷正: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 243-246.
- 16) T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku and T. Nagasawa : Science, **282** (1998), 1295-1297.
- 17) J. Seitz, J. Bill, N. Egger and F. Aldinger : J. Europ. Ceram. Soc., **16** (1996), 885-891.
- 18) R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill and F. Aldinger : Nature, **382** (1996), 796-798.